

[D:\AS\BALCA2] Fiche 925 ELIMINE

TIT PROCEDE DE FABRICATION DE TRIHYDRATE D'ALUMINE A TENEUR EN SODIUM ET
 GRANULOMETRIE REGLEES.
 Prodn. of alumina tri hydrate with controlled sodium content - by
 multistage process starting with supersaturated sodium aluminate
 soln. obtd. by alkali treatment of bauxite

AUT BOUZAT-G LAMERANT-JM CINQUIN-J
SOC AP ALUMINIUM-PECHINEY
SI PECH
 PECH

COM Procédé dit sursat à GARDANNE.
TYP BREVET
RF FR2709302
DDEP 19930826 FR 10479
DPUB 19950303 A1
 19950922 B1
PR 19930826 FR 10479
LAN FRANCAIS
CAT C01F-007/14
 E33 J04 L02 M28
 E34-C01 J04-E04 L02-G11 M28-B

EMET CGDOC
LOCAL DRD/PI BIBLIOTHEQUE PAPIER
CT US4014985 WO8400355 WO8501040 WO9316957 US4150952
CLE PROCEDE BAYER. ALUMINATE SODIUM. DECOMPOSITION. NUCLEATION.
 GERMINATION. AGGLOMERATION. CROISSANCE. STRUCTURE CRISTALLINE.
 ALUMINE TRIHYDRATE. SODIUM. HYDROXYDE SODIUM. SOUDE. GRANULOMETRIE.
 REGLAGE. CONTROLE.

AS 930826 APDB 4317B ET3845A ETBRGF dossier transféré dans BR 3068
 930826 APDB 4317B BR3068 ETBRGR A1 9515 JML 23pp BAS C01F-007/14
 930826 APDB 4317B BR3068 ETBRGR B1 23pp 2fig
 930826 APDB 283AF BR3281 ETBRER A1 DF cité ds FR
 930826 APDB 4317D BR3258 ETBREF

RES FR9310479 D = FR 2709302 A1 =
 CN1106359 A 19950809
 voir US3486850 US3545923 US4234559 US4305913 US4311486 US4582697
 US4614642 FR1525133 FR2534898 FR2529877 FR2551429 FR2771081
 WO9925653 EP344469
 voir citant: FR2782710 FR9811111 WO0014015
 mandataire: LATARD-JM
 FR2709302 peut être considéré comme un perfectionnement de BR2335 par
 le fait qu'on règle d'abord la teneur en soude de l'hydrate à la
 valeur désirée en agissant sur la température et la sursaturation en
 début de décomposition, puis on corrige la granulométrie par un autre
 actionneur, l'appoint de fines agissant sur la nucléation des grains
 sans effet sur la soude.
 Process for prodn. of alumina trihydrate with a content of Na and
 having a controlled particle size, by decomp. of a supersaturated Na
 aluminate liquor obtd. by alkaline attack of bauxite according to
 the Bayer process and comprising contacting at the start of the
 decomposition the whole of the primer with the whole of the Na
 aluminate soln. to be decomposed to form a suspension with a high
 concn. of solids in the form of $Al(OH)_3$.
 Process for prodn. of alumina trihydrate with a content of Na and
 having a controlled particle size, by decomp. of a supersaturated Na
 aluminate liquor obtd. by alkaline attack of bauxite according to
 the Bayer process and comprising contacting at the start of the
 decomposition the whole of the primer with the whole of the Na
 aluminate soln. to be decomposed to form a suspension with a high
 concn. of solids in the form of $Al(OH)_3$, characterised by the stages
 of (a) starting with a preestablished relationship between the temp.
 of the onset of decomp. and the amt. of Na in the pptd. alumina



ADVANTAGE - Allows prodn. of alumina trihydrate with a selected Na content and particle size while maintaining high productivity.

1995

0283AF 4317B 4317D

Créé le 15 Juin 1996 Modifi    le 20 Dec. 2000



(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26.08.93.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.03.95 Bulletin 95/09.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : Aluminium PECHINEY — FR.

(72) Inventeur(s) : Bouzat Gilbert, Lamerant Jean-Michel
et Sinquin Joël.

(73) Titulaire(s) :

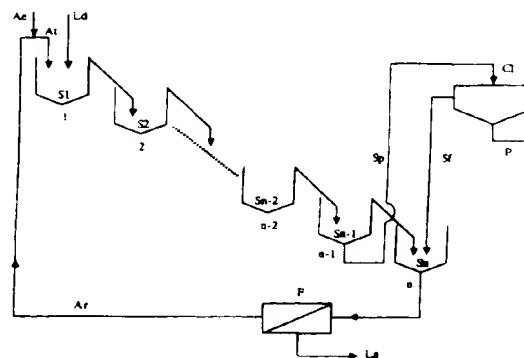
(74) Mandataire : Latard Jean-Marie Pechiney.

(54) Procédé de fabrication de trihydrate d'alumine à teneur en sodium et granulométrie réglées.

(57) Le trihydrate d'alumine est précipité par décomposition d'une solution sursaturée d'aluminate de sodium de Rp compris entre 0,9 et 1,3 avec une concentration en soude caustique comprise entre 130 et 190 g Na₂O par litre et en présence d'une très forte concentration de matière sèche (> 700 g Al (OH)₃/litre. Après extraction de la production en fin de décomposition, l'amorce est recyclée en tête de décomposition avec un appoint extérieur d'amorce fine (amorce exogène) à une température T < 80°C et généralement comprise entre 60 et 75°C.

1²⁾ En fonction de la teneur en sodium résiduel désirée dans le trihydrate de production on fixe la température T de début de décomposition à partir d'un modèle préalable-ment établi reliant la sursaturation $\beta\sigma^3$, la concentration en Na₂O caustique et la température de début de décomposition.

2²⁾ A partir d'un autre modèle indiquant la densité de nucléation à viser en début de décomposition à la température T précédemment déterminée, pour obtenir la granulométrie désirée pour le produit final et l'amorce, on ajuste par modification du débit pondéral d'amorce fine exogène la densité de nucléation mesurée à la densité de nucléation à viser ou densité de consigne.



FR 2 709 302 - A1



PROCEDE DE FABRICATION DE TRIHYDRATE D'ALUMINE A TENEUR EN SODIUM ET GRANULOMETRIE REGLEES

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un procédé de fabrication de trihydrate d'alumine par décomposition en présence d'amorce d'une liqueur sursaturée d'aluminate de sodium issue du procédé Bayer, permettant de maîtriser simultanément la teneur en sodium et la granulométrie du trihydrate d'alumine précipité tout en conservant une productivité élevée.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les caractéristiques physico-chimiques du trihydrate d'alumine et en particulier la pureté, la granulométrie, la taille des cristallites élémentaires et leur degré d'agglomération en grains plus ou moins friables, conditionnent les propriétés de l'hydrate d'alumine et ultérieurement celles de l'alumine. De ce fait elles doivent être adaptées en fonction des applications du produit, par exemple comme alumine métallurgique pour la production d'aluminium par électrolyse ignée ou comme aluminés techniques dans des domaines aussi variés que les réfractaires, les abrasifs, les céramiques et les catalyseurs.

Pour le producteur d'alumine mettant en oeuvre le procédé Bayer, la fabrication de trihydrate d'alumine dont la granulométrie la teneur en sodium résiduel voire la texture peuvent être réglées simultanément et indépendamment, constitue un avantage en terme de souplesse d'exploitation mais cet avantage devient d'autant plus appréciable quand les performances du procédé en terme de productivité et de fiabilité sont conservées, voire même améliorées par, rapport à celles obtenues avec les procédés connus.

Par productivité, il faut comprendre productivité de la liqueur d'aluminate de sodium sursaturée issue de l'attaque alcaline de la bauxite selon le procédé Bayer exprimée par la quantité d'alumine en gramme par litre de liqueur ou en kg par m^3 de liqueur, qui précipite lors de la décomposition en présence d'amorce. Cette quantité de trihydrate précipité est la différence des concentrations d'équilibre

entre les étapes d'attaque et de décomposition, elles-mêmes fonctions de la concentration en soude caustique et de la température de la liqueur. Cette productivité, mesurée par la variation du rapport pondéral Rp de la concentration exprimée en g/litre de Al_2O_3 solubilisé à la concentration exprimée en g/litre de Na_2O caustique dans la liqueur avant et après
5 décomposition, peut atteindre voire dépasser 80g Al_2O_3 /litre (80 kg Al_2O_3/m^3)

Par fiabilité il faut comprendre reproduction précise et stable dans le temps des caractéristiques visées à partir des consignes de réglage, ce
10 qui sous entend donc une faible dispersion des caractéristiques obtenues par rapport aux caractéristiques visées.

Dans un certain nombre d'applications dont la principale est l'alumine métallurgique l'on s'efforce de fabriquer du trihydrate d'alumine de
15 granulométrie grossière unimodale avec un diamètre médian d 50 (diamètre pour lequel 50% poids des particules ont un diamètre inférieur et 50% en poids des particules ont un diamètre supérieur) généralement compris entre 60 et 100 micromètres et ne comportant pas plus de 15% en poids de
20 particules inférieures à 45 micromètres. Cette granulométrie grossière assure une bonne coulabilité du trihydrate d'alumine dans la mesure où les grains sont de forme régulière et suffisamment solides pour ne pas se désintégrer lors des opérations ultérieures: classement, transfert, calcination, au cours desquelles les grains sont soumis à de nombreuses contraintes par choc, frottement et écrasement.

25 Pour ce faire l'homme du métier dispose d'un certain nombre de procédés permettant de fabriquer le produit désiré dont les plus connus sont décrits dans les brevets US 3 486 850, US 4 234 359, US 4 305 913 et US 4 311 486. Ces procédés ont en commun de réaliser la décomposition de la
30 liqueur sursaturée en au moins 2 étapes distinctes suivies d'une classification du trihydrate d'une part en trihydrate grossier destiné à la production, d autre part en trihydrate de granulométrie moyenne et fine recylé en majeure partie comme amorce à la 2ème étape de décomposition dite de croissance et pour la partie mineure comme amorce
35 à la 1ère étape de décomposition dite "d'agglomération".

Au cours de ces 2 étapes successives l'on réalise d abord, par maintien

en agitation de la liqueur à décomposer en présence d'une faible quantité d'amorce à une température suffisante pour limiter l'apparition de trop nombreux germes, la mise en contact et le regroupement des germes en agglomérats. On favorise ensuite par refroidissement de la suspension additionnée d'une plus grande quantité d'amorce, la précipitation de l'alumine sur les agglomérats qui sont consolidés et grossissent en conservant leur texture initiale dite de type "mosaïque". La présence de fines particules de trihydrate ne peut être évitée, mais après classement ces fines particules sont recyclées avec les particules moyennes comme amorce. L'opération finale de classement au cours de laquelle on extrait la production permet par déplacement du seuil de coupure de corriger les écarts de taille moyenne des particules par rapport à la taille moyenne visée pour la production. Le surplus ou le défaut de particules de trihydrate qui se répercute sur la granulométrie de l'amorce recyclée peut être ensuite corrigée par adaptation des taux de nucléation et d'agglomération en début de décomposition.

Toutefois tous ces procédés, compte tenu des volumes de liqueurs et des quantités d'amorce mis en oeuvre, présentent une grande inertie et ne permettent donc pas de corrections importantes et rapides de la granulométrie. Par ailleurs, même lorsque la production de trihydrate d'alumine est stabilisée sur une granulométrie déterminée, on enregistre des teneurs résiduelles en sodium provenant de la soude insoluble incorporée dans les grains de trihydrate, à la fois élevées et fluctuantes. Ces fluctuations des teneurs en sodium sous forme de Na_2O peuvent atteindre par exemple ± 1000 ppm autour d'une valeur moyenne de 2000 ppm pour un trihydrate d'alumine dont le diamètre moyen est de l'ordre de 80 micromètres.

Ces teneurs élevées et fluctuantes s'avèrent rédhibitoires pour un certain nombre d'applications de l'alumine notamment dans le domaine des céramiques car les opérations ultérieures classiques de lavage puis de calcination directe du trihydrate d'alumine en alumine ne permettent pas d'éliminer la soude insoluble incorporée dans les grains.

La maîtrise simultanée de la granulométrie et de la teneur en sodium du trihydrate d'alumine reste très difficile à réaliser notamment si l'on vise des teneurs en sodium systématiquement inférieures à 2000 ppm. En

effet les 2 principaux paramètres de réglage sur lesquels on peut agir ou "actionneurs", à savoir la température et la sursaturation de la liqueur, sont interdépendants et conditionnent donc simultanément la teneur en sodium et la granulométrie et la teneur en sodium du trihydrate d'alumine. Pour l'homme du métier il est bien connu que la teneur
5 résiduelle en sodium du trihydrate croît avec la sursaturation de la liqueur à décomposer et que cette sursaturation ne peut être limitée par une augmentation de la température de début de décomposition car il convient de conserver parallèlement une nucléation suffisante, c'est-à-dire de générer suffisamment de particules fines ou germes dans
10 la liqueur qui après agglomération et nourissement détermineront la granulométrie finale du trihydrate. Il devient alors nécessaire de réduire la sursaturation par abaissement du rapport pondéral R_p à moins de 1 ainsi que la concentration en soude caustique de la liqueur à décomposer à moins de 140 g de Na_2O caustique/litre, sachant qu'à
15 température et R_p constants la teneur en soude incorporée croît également avec la concentration de Na_2O .

Le corollaire de ce double choix qui permet effectivement de réduire les teneurs en sodium dans le trihydrate d'alumine, tout en contrôlant la
20 granulométrie, est évidemment un abaissement important de la productivité qui ne peut dépasser $60 \text{ kg } Al_2O_3/m^3$.

Enfin avec les procédés de décomposition tels que décrits dans FR 2529877 et FR 2551429 (correspondant à US 4 614 642) qui mettent en oeuvre de
25 très fortes concentrations d'amorce ($> 700 \text{ g } Al(OH)_3/\text{litre}$) dès la 1ère étape de décomposition pour réaliser quasi simultanément nucléation et agglomération des germes avant de privilégier dans une 2ème étape la croissance des grains, l'homme du métier ne dispose pas non plus de solution satisfaisante à son problème. En effet les productivités élevées
30 (de l'ordre de $80 \text{ kg } Al_2O_3/m^3$) qu'autorisent ces procédés, résultent du choix de R_p (1,1 à 1,3) et de concentration en soude ($Na_2O > 140 \text{ g/l}$) élevés qui engendrent par conséquent les mêmes inconvénients que précédemment en ce qui concerne le sodium incorporé avec de surcroît une texture de grain de trihydrate d'alumine de type "radial" considérée
35 généralement comme moins résistante aux effets d'attrition et aux chocs. Cette texture résulte directement du mode de décomposition qui favorise la croissance isotrope des grains radialement à partir des germes peu ou

pas agglomérés.

De plus, si la température en fin de décomposition fait atteindre le seuil de sursaturation critique d'oxalate de sodium dans la liqueur, les fortes concentrations en soude utilisées favorisent la précipitation de cet oxalate de sodium, produit de la dégradation des matières humiques
5 contenues dans la bauxite lors de l'attaque alcaline. Or il est bien connu que les fines particules d'oxalate de sodium font office d'amorce et génèrent des populations parasites de grains fins de trihydrate. Ces grains particulièrement fragiles se développent au détriment de la
10 croissance régulière des grains de trihydrate déjà formés présentant une distribution granulométrique unimodale.

OBJET DE L'INVENTION

15 La présente invention décrit un procédé de fabrication permettant de maîtriser simultanément la teneur en sodium et la granulométrie du trihydrate d'alumine sans diminution de la productivité. Elle repose sur le constat qu'il est possible de régler préalablement la teneur en sodium du trihydrate par la température de début de décomposition agissant sur
20 la sursaturation de la liqueur, mais aussi de façon inhérente sur la nucléation et donc sur la granulométrie du trihydrate, et de corriger alors cette granulométrie par un actionneur de granulométrie sans effet sur la teneur en sodium, comme par exemple l'apport externe et modulable de fines particules de trihydrate en appoint à l'amorce recyclée en tout
25 début de décomposition.

Plus précisément l'invention concerne un procédé de fabrication de trihydrate d'alumine à teneur en sodium et granulométrie réglées, par décomposition d'une liqueur sursaturée d'aluminate de sodium issue de
30 l'attaque alcaline de bauxite selon le procédé Bayer et comportant la mise en contact en tout début de décomposition de la totalité de l'amorce avec la totalité de la solution d'aluminate de sodium à décomposer pour former une suspension à haute concentration en matière sèche sous forme d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, caractérisé par les étapes suivantes:

35

a) A partir d'un modèle relationnel préétabli entre la température de début de décomposition et la teneur en sodium du trihydrate d'alumine

précipité on fixe la température T de début de décomposition de la
liqueur sursaturée en fonction de la teneur en sodium visée dans le
trihydrate, ladite liqueur sursaturée ayant un rapport Rp des
concentrations Al_2O_3/Na_2O caustique en solution compris entre 0,9 et 1,3
et une concentration en soude caustique comprise entre 130 et 190g
5 Na_2O /litre.

b) On forme dans le 1er étage de la zone de décomposition comportant n
décomposeurs en cascade une suspension d'au moins 700g/litre et de
préférence 800 à 1200g de matière sèche par litre de liqueur à
10 décomposer, par mise en contact avec agitation de ladite liqueur, à la
température T fixée inférieure à 80°C et généralement comprise entre 60
et 75°C, avec l'amorce de trihydrate d'alumine constituée en majeure
partie de trihydrate d'alumine, recyclé comme amorce après extraction
d'une fraction du trihydrate de granulométrie grossière pour la
15 production, et pour la petite partie restante, n'excédant pas 20% en
poids de la production extraite, d'amorce fine de trihydrate d'alumine
dite amorce "exogène" car produite ou transformée à partir d'une source
distincte de la chaîne de décomposition de n réacteurs.

20 c) Après un temps de séjour de la suspension, dans la zone de
décomposition à une température t variable dans l'intervalle 80°C > T > t
> 50°C, jusqu'à l'obtention d'un Rp < 0,7 on prélève une fraction
n'excédant pas 50% en volume de la suspension homogénéisée à haute
concentration en matière sèche circulant dans la zone de décomposition.

25 d) Sur la fraction de suspension prélevée on effectue un classement
granulométrique pour séparer la partie grenue, qui est extraite pour
constituer la production de trihydrate d'alumine de grosse granulométrie,
de la partie surnageante de fines particules en suspension qui est
30 mélangée à la fraction non prélevée de la suspension circulant dans la
zone de décomposition.

e) On soumet la suspension résultant du mélange en fin de décomposition à
une séparation solide-liquide, la phase liquide constituée par la liqueur
35 décomposée est renvoyée dans le circuit Bayer comme liqueur d'attaque de
la bauxite alors que la phase solide de trihydrate d'alumine de
granulométrie non sélectionnée est recyclée comme amorce, après contrôle

granulométrie puis addition d'amorce fine "exogène", dans le décomposeur de tête.

f) A partir d'un modèle relationnel préétabli entre la granulométrie de l'amorce recyclée et la densité de nucléation apparente Δ de la suspension à la température T en tête de décomposition, ladite densité de nucléation Δ étant définie comme le nombre de particules par gramme de trihydrate centrées, dans un intervalle de $\pm 0,1 \mu\text{m}$, sur le diamètre de référence choisi exprimé en micromètre, on détermine la densité de nucléation apparente à viser pour obtenir la granulométrie de l'amorce recyclée imposée par celle du trihydrate de production, l'on compare ensuite cette densité à la densité de nucléation apparente réellement mesurée et l'on corrige l'écart de densité par ajustement du débit pondéral d'amorce fine "exogène" de telle sorte que l'on compense un déficit du nombre de particules par rapport à la densité à viser par une augmentation du débit pondéral d'amorce fine "exogène" et un excès du nombre de particules par rapport à la densité à viser par une diminution de ce débit pondéral d'amorce fine exogène, cette correction par apport modulé d'amorce exogène devant rester dans l'intervalle de 0 à 20% en poids de la production de trihydrate d'alumine.

La solution apportée par la demanderesse à ce problème de la maîtrise concomitante de 2 caractéristiques essentielles du trihydrate d'alumine que sont la granulométrie et la teneur en sodium résiduel provenant pour l'essentiel de la soude insoluble incorporée dans les grains de trihydrate, consiste donc à déterminer en fonction de la teneur en sodium acceptable dans le produit final, la température T de début de décomposition. En effet pour des valeurs de Rp et de concentration C en soude nécessaires pour conserver une bonne productivité et donc choisies dans les plages suivantes $0,9 \leq \text{Rp} \leq 1,3$ et de préférence $1 \leq \text{Rp} \leq 1,1$ ainsi que $130\text{g/l} \leq \text{C.Na}_2\text{O} \leq 190\text{g/l}$ et de préférence $150\text{g/l} \leq \text{C.Na}_2\text{O g/l} \leq 170\text{g/l}$, la température T de début de décomposition devient le seul paramètre ou "actionneur" susceptible d'agir efficacement sur la sursaturation de la liqueur et donc sur la teneur en soude incorporée dans le trihydrate précipité. Après expérimentation un modèle relationnel peut être donc facilement établi entre cette teneur en soude incorporée et la température T de début de décomposition par l'intermédiaire de la sursaturation Bo et cette relation dans la plage de température $75^\circ\text{C} \leq T$

1 60°C est du type

(1) Na_2O incorporée (ppm/hydrate) = 245 Bo^3 où Bo mesure la sursaturation maximale au 1er étage de décomposition par le rapport

5 (2) $\text{Bo} = \frac{\text{Rp}}{\text{Rpe}}$

Rpe qui mesure le Rp à l'équilibre de la liqueur après un temps de décomposition infini est déterminé pratiquement par la relation
10 simplifiée

(3) $\text{Rpe} = -0,7174 + 0,01313 \text{ T}^\circ\text{C} + 0,002853 \text{ C Na}_2\text{O g/l}$

On déduit ainsi la température T en degrés celsius de début de
15 décomposition correspondant à la teneur en sodium acceptable.

Cette température T de préférence comprise entre 60°C et 75°C ne doit pas perturber le 2ème actionneur agissant comme correcteur spécifique de la granulométrie du trihydrate, en l'occurrence l'appoint modulé d'amorce fine exogène à l'amorce de trihydrate d'alumine recyclée.

20 En effet si la température T est trop faible ($\text{T} < 60^\circ\text{C}$) la sursaturation augmente favorisant non seulement l'incorporation de sodium dans les germes plus ou moins agglomérés mais également une très forte nucléation spontanée dans la liqueur c'est-à-dire l'apparition d'un trop grand
25 nombre de germes qui conduit à un affinement important de la granulométrie du trihydrate que le 2ème actionneur ne peut corriger. A l'inverse si T est trop élevée ($\text{T} \geq 80^\circ\text{C}$) la sursaturation est trop faible pour entretenir une nucléation suffisante même par un apport important d'amorce fine exogène.

30 Pour être efficace, c'est-à-dire pour modifier significativement en début de décomposition la densité de nucléation en fonction des apports modulés d'amorce exogène qui ne doivent pas dépasser 20% en poids de la production et de préférence se situer entre 2% et 15% en poids de cette
35 production, l'amorce exogène doit être constituée pour au moins 70% en poids de grains de trihydrate de diamètre compris entre 10 et 30 micromètres, car les grains de taille supérieure de faible surface

spécifique s'avèrent très peu actifs comme amorce à la température T considérée, alors que les grains trop fins et notamment ceux dont le diamètre est inférieur à 5 micromètres ont tendance soit à s'agglomérer immédiatement perdant de leur efficacité soit à se coller sur les parois quand ils ne sont pas agglomérés, ce qui rend leur comptage impossible.

5

L'amorce exogène fine ainsi définie peut être obtenue par différents moyens connus, par exemple:

10 - par récupération de l'amorce fine classée (inférieure à 45 micromètres) provenant d'une autre chaîne de décomposition si l'on est sur un site de production d'alumine important.

15 - par la préparation de trihydrate d'alumine de granulométrie adéquate à partir d'une amorce auxiliaire précalibrée selon des procédés connus comme FR 1525133 (équivalent à US 3545923) qui utilise une amorce auxiliaire ultra fine précipitée sous forme d'un gel d'hydrate d'alumine ou comme FR 2534898 (équivalent à US 4582697) et EPA 0344469 qui utilisent une amorce auxiliaire affinée par broyage de trihydrate jusqu'au degré de finesse désiré et contrôlé par mesure de la surface 20 spécifique BET. On peut donc dans ce dernier cas prélever une petite fraction de la production qui après broyage servira d'amorce auxiliaire pour la fabrication de l'amorce fine exogène.

25 Cette amorce fine ainsi définie permet, par un apport modulé à l'amorce recyclée, de corriger la granulométrie du trihydrate résultant des conditions de précipitation choisies au préalable pour réguler la teneur en sodium résiduel. Cet apport modulé de particules fines d'amorce exogène dont la taille et le nombre contrôlent la granulométrie finale du trihydrate d'alumine agit de la façon suivante:

30

A la température T de début de décomposition choisie en fonction de la teneur en sodium visée dans le trihydrate, au moins égale à 60°C pour limiter l'importance de la nucléation spontanée par la seule présence d'amorce recyclée dans la liqueur sursaturée, l'on peut considérer que ce 35 sont les particules d'amorce fine exogène qui constituent la source principale de germes dans la liqueur sursaturée de sorte que l'on peut établir un modèle relationnel linéaire entre le débit pondéral Q d'amorce

fine exprimé en % de la production de trihydrate d'alumine et la densité de nucléation apparente Δ (précédemment définie). Cette densité Δ est mesurée par rapport à un diamètre de référence choisi le plus faible possible pour se rapprocher des dimensions des petites particules de germes encore faiblement agglomérés en début de décomposition, tout en

5 restant mesurable par les méthodes de comptage granulométrique à l'échelle micronique les plus performantes (appareil ELZONE selon norme française NFX 11-670). Le diamètre de référence peut être choisi dans la plage de 2 à 20 micromètres, dans le cas présent ce diamètre est choisi à 3,24 micromètres et la relation linéaire entre Δ ($d_{3,24}$) et le débit

10 pondéral Q d'amorce fine exogène en % de la production est à $T = 65^\circ\text{C}$.

$$(4) \Delta (d_{3,24}) = (A_0 + 0,08 Q) 10^5. \quad \text{où } A_0 \text{ est une constante}$$

Il existe par ailleurs une relation entre la densité apparente de

15 nucléation Δ mesurée en début de décomposition et la granulométrie du trihydrate final désirée. En effet à chaque petite particule de germes faiblement agglomérés de diamètre d et de masse constitué en début de décomposition par l'amorce fine exogène correspond au terme de la phase de nourrissement, donc en fin de décomposition, un grain de trihydrate de

20 diamètre D et de masse M tels que $m/M = (d/D)^3$.

Cela dans la mesure où l'on a conservé une seule population de grains et par conséquent évité toute précipitation intempestive de trihydrate provoquée par exemple par l'apparition de germes parasites d'oxalate de sodium. On peut donc aisément établir un modèle relationnel entre la

25 densité de nucléation Δ $d_{3,24}$ et la granulométrie finale du trihydrate ou plus précisément la granulométrie de l'amorce recyclée après extraction de la production.

30 Ainsi à la température T de début de décomposition imposée par le réglage de la teneur en sodium résiduel dans le trihydrate, on détermine à partir d'un modèle relationnel préétabli la densité de nucléation apparente qu'il faut viser pour obtenir la granulométrie désirée de l'amorce généralement définie par 3 ou 4 points caractéristiques, pourcentages

35 passant à 15 μm et 30 μm , d 50% et pourcentage de passant à 125 μm .

On compare la densité de nucléation à viser au taux de nucléation Δz effectivement mesurée et selon le sens de l'écart, on augmente la densité de nucléation Δe en augmentant proportionnellement le débit pondéral d'amorce fine exogène pour retrouver la densité à viser quand Δe mesuré $<$ Δc à viser, et on diminue la densité Δe en diminuant proportionnellement le débit pondéral d'amorce fine exogène pour retrouver la densité à viser quand Δe mesuré $>$ Δc à viser.

Le procédé selon l'invention, outre le fait qu'il permet de réguler simultanément, sans baisse de productivité, teneur en sodium et granulométrie, présente pour l'homme du métier un autre avantage appréciable lié à l'apport d'amorce fine exogène et concerne la texture des grains de trihydrate précipités. En effet la texture des nouveaux grains de trihydrate produits est déterminée essentiellement par la texture des grains de l'amorce exogène dans la mesure où cette amorce exogène ne comporte pas une trop forte proportion de grains ultra-fins, de diamètre inférieur à 5 micromètres, qui favorisent alors le développement d'une texture radiale. Ainsi l'introduction d'amorce exogène de trihydrate à texture mosaïque préparée selon EPA 344469 et dont 75% en poids des grains ont un diamètre compris entre 10 et 30 micromètres a conduit après plusieurs semaines de fonctionnement au remplacement de près de 90% des grains à texture radiale constituant initialement l'amorce circulante et cela sans changement significatif de la granulométrie moyenne du trihydrate et de la teneur en sodium résiduel donc sans risque de coexistence de 2 populations granulométriques distinctes. Le procédé selon l'invention permet donc également une adaptation des textures de grain de trihydrate produit à la texture de l'amorce exogène qu'elle soit de type "radial" ou de type "mosaïque" et cela indépendamment de leur taille et de la teneur en soude incorporée.

30 MISE EN OEUVRE DU PROCEDE

L'invention sera mieux comprise à partir de la description détaillée ci-après s'appuyant sur les figures 1 et 2 représentant respectivement un schéma des différents flux de matières lors de la décomposition de la liqueur sursaturée d'aluminate de sodium et un diagramme de détermination et d'adaptation rapides du débit pondéral d'amorce fine exogène en fonction de la densité de nucléation à viser pour une température T de début de décomposition prédéterminée.

En vue de produire du trihydrate d'alumine dont la teneur en sodium résiduel est $\text{Na}_2\text{O} < 2000$ ppm avec passant à $15 \mu\text{m} < 1\%$, diamètre médian d_{50} compris entre 70 et $95 \mu\text{m}$ et passant à $125 \mu\text{m} > 80\%$, on définit les spécifications correspondantes de l'amorce recyclée, après classement et extraction de la production ainsi spécifiée représentant environ 10% en

5 poids de cette amorce, à savoir: $\text{Na}_2\text{O} < 2000$ ppm avec passant à $15 \mu\text{m} < 2\%$, diamètre médian d_{50} entre 65 et $85 \mu\text{m}$, passant à $125 \mu\text{m} > 85\%$, on utilise une liqueur sursaturée d'aluminate de sodium issue de l'attaque alcaline de bauxite ayant une concentration $C = 162\text{g Na}_2\text{O}$ caustique/litre $R_p = 1,09$ en visant en fin de décomposition un R_p de 0,6 pour conserver

10 une productivité de l'ordre de $80 \text{ kg Al}_2\text{O}_3$ par m^3 de liqueur.

Selon l'art antérieur la production de trihydrate à teneur en sodium $\text{Na}_2\text{O} < 2000$ ppm impliquait de centrer la production sur une teneur moyenne de

: Na_2O de 1450 ppm compte tenu de la dispersion estimée à ± 500 ppm. Pour

15 ce faire il convenait de limiter le R_p dans la liqueur à décomposer et la concentration de Na_2O caustique respectivement à moins de 1 et de 130 g Na_2O /litre correspondant à une productivité inférieure à 60 kg/m^3 .

Selon l'invention on détermine pour la teneur moyenne visée de 1450 ppm

20 Na_2O dans le trihydrate la température T de début de décomposition à partir des relations successives (1) (2) et (3) précédemment définis à partir desquelles on obtient successivement:

$$B_0 = 1,8089 \quad R_{pe} = 0,6025 \quad \text{et } T = 65^\circ\text{C}$$

25 - Selon figure 1 on introduit donc dans le décomposeur 1 en début de zone de décomposition l'amorce A_t constituée par l'amorce recyclée A_r mélangée préalablement à l'amorce exogène A_e dans un bac à amorce (non représenté pour former à 65°C en présence de la liqueur sursaturée à décomposer L_d dont les caractéristiques ont été précédemment définies, une suspension

30 S_1 à 800 g/l de matière sèche exprimée en $\text{Al}(\text{OH})^3$. Cette suspension est maintenue en agitation et sa concentration en matière sèche augmente S_2 , S_3 S_n par précipitation du trihydrate d'alumine au cours de son passage dans les n décomposeurs en cascade ($n \geq 3$) dont la température

35 varie entre 65°C dans le décomposeur de tête et 54°C dans le décomposeur n . En fin de décomposition lorsque R_p est voisin de 0,6 (0,62 dans le cas

présent) on prélève dans l'avant dernier décomposeur n-1 une fraction S_p représentant 20% en volume de la suspension S_{n-1} qui est introduite dans une zone de classification C_1 d'où l'on extrait une partie grenue P (de l'ordre de 10% du poids total de matière sèche dans la suspension S_{n-1}) constituant la production de trihydrate d'alumine à gros grain conforme à la spécification granulométrique alors que la partie surnageante de particules fines en suspension S_f est introduite dans le dernier décomposeur n pour être mélangée à la fraction principale non prélevée de la suspension S_{n-1} .

La suspension finale S_n dont le temps de séjour moyen dans la zone de décomposition constituée par les n décomposeurs en cascade est de 40 heures environ mais peut varier de 35 à 50 heures est soumise à une séparation solide-liquide F pour isoler la phase liquide de liqueur décomposée jusqu'à $R_p \sim 0,6$, destinée à être recyclée comme liqueur d'attaque de la bauxite, de la phase solide de trihydrate d'alumine de granulométrie non sélectionnée qui est recyclée comme amorce. après contrôle granulométrique puis addition d'amorce fine "exogène" dans le décomposeur de tête.

L'objectif de granulométrie de l'amorce recyclée passant à $15 \mu m < 2\%$, diamètre médian d_{50} entre 65 et $85 \mu m$ et passant à $125 \mu m > 85\%$ imposé par la granulométrie du trihydrate de production est en relation directe avec la densité de nucléation à viser Δ_c en début de décomposition. A partir d'un nombre suffisant d'expérimentations un modèle relationnel a été établi, il est du type:

$$(5) \Delta_c(d_{3,24}) = (Ax^2 + Bx + c) 10^5$$

$\Delta_c(d_{3,24})$ représente la densité de nucléation apparente pour le diamètre de référence $d = 3,24$ micromètres qu'il faut viser en début de décomposition à température T ;

x représente le passant d'amorce recyclée exprimée en pourcentage pondéral pour un seuil de coupure choisi entre 10 et 45 micromètres A , B et C étant des constantes correspondantes au seuil de coupure choisi.

Ainsi dans le cas présent où la granulométrie du trihydrate de production spécifie que le passant à 15 micromètres doit rester inférieur à 1% en

poids cela implique de conserver sur l'amorce recyclée un passant à 15 micromètres inférieur à 2% et de préférence à 1,5% en poids. la relation (5) à $T = 65^{\circ}\text{C}$ devient pour un seuil de coupure à 15 μm où $A = 0,22$, $B = 1,50$ et $C = 2,30$.

5

$$\Delta c (d3,24) = (0,22 x^2 + 1,50 x - 2,30) 10^5$$

et pour un passant de $x = 1,5\%$ au seuil de coupure de 15 μm , $\Delta c (d3,24) = 0,44 10^5$.

10

On détermine parallèlement la densité de nucléation effective $\Delta e (d3,24)$ et le débit d'amorce fine correspondant avant correction. Dans le cas présent $\Delta e (d3,24) = 0,35 10^5$ pour un débit pondéral de fines correspondant de 7% de la production. Ces valeurs sont reportées dans la relation (4) de variation de la densité de nucléation Δ en fonction du débit pondéral de fines Q également exprimé en % de la production, applicable pour $T = 65^{\circ}\text{C}$.

15

20

Le correctif d'amorce est alors graphiquement déterminé selon fig. 2 par l'intersection de la droite horizontale (A), de consigne de densité de nucléation $0,44 10^5$ représentation de la relation (5) à $T = 65^{\circ}\text{C}$ et de la droite (B) de pente 0,08 passant par le point de mesure de la densité effective de nucléation $0,35 10^5$ pour un débit pondéral correspondant de fine de 7%, représentation de la relation (4) à $T = 65^{\circ}\text{C}$.

25

Dans le cas présent le correctif d'amorce est à régler sur un débit pondéral d'amorce exogène fine correspondant à 8,5% de la production soit une majoration de 1,5% par rapport à la valeur initiale.

30

Sur plusieurs semaines de production la plage de variation de densité de nucléation a nécessité un réglage du débit pondéral d'amorce exogène entre 6 et 10% de la production.

35

Le trihydrate d'alumine produit, en conservant une productivité de l'ordre de $80 \text{ kg Al}_2\text{O}_3/\text{m}^3$, était conforme aux spécifications granulométriques avec notamment $d_{50} = 80 \pm 10 \mu\text{m}$ et des teneurs en sodium bien centrées sur la valeur de consigne $\text{Na}_2\text{O} = 1450 \text{ ppm}$ puisque la dispersion n'était que de $\pm 200 \text{ ppm}$ contre $\pm 500 \text{ ppm}$ selon l'art

antérieur.

L'invention a été mise en oeuvre dans d'autres conditions illustrées par les exemples suivants:

5 EXEMPLE 1

Avec une liqueur sursaturée de $R_p = 1$ $C = 154$ g Na_2O caustique/litre on a produit un trihydrate de diamètre médian $d_{50} = 70 \pm 10 \mu m$ avec une productivité voisine de $65 \text{ kg } Al_2O_3/m^3$ et une teneur en $Na_2O = 900 \pm 100$ ppm en réglant la température T de début de décomposition à $70^\circ C$ et le correctif d'amorce exogène centré sur 10% de la production. A noter que l'obtention directe de trihydrate d'alumine à teneur en $Na_2O < 1000$ ppm n'était pas réalisable selon l'art antérieur dans des conditions industrielles viables.

15 EXEMPLE 2

A partir d'une liqueur sursaturée de $R_p = 1,05$ et de concentration $C = 154$ g Na_2O caustique/litre on a produit un trihydrate d'alumine de diamètre médian $d_{50} = 60 \pm 10 \mu m$ avec une teneur en Na_2O de 1200 ± 150 ppm et une productivité de l'ordre de $70 \text{ kg } Al_2O_3$ en réglant la température de début de décomposition T à $68^\circ C$ et le correctif d'amorce fine exogène sur 12% de la production. A noter que pour le trihydrate fabriqué selon l'art antérieur la dispersion des teneurs en Na_2O autour de la valeur moyenne de 1200 ppm était de ± 400 ppm.

25 EXEMPLE 3

A partir d'une liqueur sursaturée de $R_p = 1,05$ et de concentration $C = 162$ g Na_2O caustique/litre on a produit à partir d'un correctif d'amorce de trihydrate à texture mosaïque (75% en poids des grains compris entre 10 et $30 \mu m$) du trihydrate d'alumine à texture mosaïque de diamètre médian $d_{50} = 100 \pm 10 \mu m$ avec une teneur en Na_2O de 1200 ± 150 ppm et une productivité de $73 \text{ kg } Al_2O_3/m^3$ en réglant la température T de début de décomposition à $66^\circ C$ et le correctif d'amorce fine exogène à texture mosaïque à 3% de la production.

35

AVANTAGES DU PROCEDE

Le procédé selon l'invention permet non seulement de fabriquer du

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de trihydrate d'alumine à teneur en sodium et granulométrie réglées, par décomposition d'une liqueur sursaturée d'aluminate de sodium issue de l'attaque alcaline de bauxite selon le procédé Bayer et comportant la mise en contact en tout début de décomposition de la totalité de l'amorce avec la totalité de la solution d'aluminate de sodium à décomposer pour former une suspension à haute concentration en matière sèche sous forme $Al(OH)_3$, caractérisé par les étapes suivantes:

a) A partir d'un modèle relationnel préétabli entre la température de début de décomposition et la teneur en sodium du trihydrate d'alumine précipité, on fixe la température T de début de décomposition de la liqueur sursaturée L_d en fonction de la teneur en sodium visée dans le trihydrate d'alumine, ladite liqueur sursaturée ayant un rapport R_p des concentrations Al_2O_3 g/l/ Na_2O caustique g/l en solution compris entre 0,9 et 1,3 et une concentration C en soude caustique comprise entre 130 et 190 g Na_2O /litre.

b) on forme dans le 1er décomposeur ou décomposeur de tête de la zone de décomposition comportant n décomposeurs en cascade une suspension d'au moins 700 g et de préférence 800 et 1200 g de matière sèche par litre de liqueur à décomposer L_d , par mise en contact avec agitation de ladite liqueur à la température T fixée inférieure à $80^\circ C$ et généralement comprise entre $60^\circ C$ et $75^\circ C$, avec l'amorce A_t de trihydrate d'alumine constituée en majeure partie de trihydrate d'alumine recyclé comme amorce A_r après extraction d'une fraction du trihydrate de granulométrie grossière pour la production P , et pour la partie mineure restante, d'amorce fine de trihydrate d'alumine dite amorce fine "exogène" A_e car produite ou transformée à partir d'une source distincte de la chaîne de décomposition de n réacteurs.

c) Après un temps de séjour de la suspension dans la zone de décomposition à une température t , variable dans l'intervalle $80^\circ C > T \geq t \geq 50^\circ C$, jusqu'à l'obtention d'un $R_p < 0,7$ on prélève une fraction S_p n'excédant pas 50% en volume de la suspension homogénéisée S_{n-1} à haute concentration en matière sèche circulant dans la zone de

5

- 10

- 15

- 20

25

30

35

décomposition.

5 d) Sur la fraction de suspension S_p prélevée on effectue un classement granulométrique C pour séparer la partie grenue qui est extraite pour constituer la production P de trihydrate d'alumine de grosse granulométrie, de la partie surnageante S_f de fines particules en suspension qui est mélangée à la fraction S_{n-1} non prélevée de la suspension circulant dans la zone de décomposition.

10 e) On soumet la suspension S_n résultant du mélange, en fin de décomposition, à une séparation solide liquide F , la phase liquide constituée par la liqueur décomposée est renvoyée dans le circuit Bayer comme liqueur d'attaque de la bauxite alors que la phase solide de trihydrate d'alumine de granulométrie non sélectionnée A_r est recyclée comme amorce A_t après contrôle granulométrique et addition
15 d'amorce fine "exogène" A_e dans le décomposeur de tête.

20 f) A partir d'un modèle relationnel préétabli entre la granulométrie de l'amorce recyclée et la densité de nucléation apparente Δ de la suspension S_1 à la température T en tête de décomposition, ladite densité de nucléation Δ étant définie comme le nombre de particules par gramme de trihydrate centrées, dans un intervalle de $\pm 0,1 \mu m$, sur le diamètre de référence d choisi exprimé en micromètre, on détermine la densité de nucléation apparente, à viser Δ_c pour obtenir la granulométrie de l'amorce recyclée A_r imposée par celle du trihydrate
25 de production l'on compare ensuite cette densité à la densité de nucléation réellement mesurée Δ_e et l'on corrige l'écart de densité par ajustement du débit pondéral d'amorce exogène A_e de telle sorte que l'on compense un déficit de densité du nombre de particules par rapport à la densité à viser Δ_c par une augmentation du débit pondéral d'amorce fine "exogène" A_e et un excès du nombre de particules par
30 rapport à la densité à viser Δ_c par une diminution de ce débit pondéral d'amorce fine exogène, cette correction par apport modulé d'amorce exogène devant rester dans l'intervalle de 0 à 20% en poids de la production de trihydrate d'alumine.

35

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le R_p de la

liqueur sursaturée Ld à décomposer est compris entre 1 et 1,1.

3. Procédé selon les revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que la concentration C en soude caustique de la liqueur sursaturée Ld à décomposer est comprise entre 150 et 170g Na₂O/litre.

5

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le modèle relationnel préétabli entre la température de début de décomposition T°C et la teneur en sodium du trihydrate d'alumine précipité est défini par l'intermédiaire de la sursaturation Bo de la façon suivante:

10

$$\text{Na}_2\text{O incorporé (ppm/hydrate)} = 245 \text{ Bo}^3$$

avec Bo = Rp/Rpe

15

$$\text{et Rpe} = - 0,7173 + 0,01313 \text{ T}^\circ\text{C} + 0,002853 \text{ C Na}_2\text{O caustique g/l.}$$

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la correction par apport modulé d'amorce exogène doit rester de préférence entre 2% et 15% en poids de la production P de trihydrate d'alumine.

25

6. Procédé selon la revendication 1 ou 5 caractérisé en ce que l'amorce fine exogène est constituée pour au moins 70% en poids de grains de trihydrate d'alumine de diamètre compris entre 10 et 30 micromètres.

30

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le diamètre de référence d choisi pour mesurer la densité de nucléation apparente est compris entre 2 et 20 µm.

35

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 7 caractérisé en ce que pour une température de début de décomposition T = 65°C le modèle relationnel entre le débit pondéral Q d'amorce fine exogène exprimé en % de la production et la densité de nucléation ▲ pour le diamètre de référence d: 3,24 µm est défini par la relation

$$\Delta (d_{3,24}) = (A_0 + 0,08Q) 10^5 \quad \text{où } A_0 \text{ est une constante}$$

9. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 8 caractérisé en ce que pour une température de début de décomposition T le modèle relationnel permettant de relier le taux de nucléation Δc qu'il faut viser en début de décomposition à température T pour obtenir la granulométrie désirée de l'amorce en fonction du débit pondéral d'amorce définie par un seuil de coupure choisi entre 10 et 45 micromètres est:

$$\Delta c (d_{3,24}) = (Ax^2 + Bx + c) 10^5$$

- où x représente en pourcentage pondéral le passant d'amorce recyclée pour le seuil de coupure choisi et A, B et C sont les constantes correspondant à ce seuil de coupure choisi.

10. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le temps de séjour moyen de la suspension à haute concentration en matière dans la zone de décomposition est comprise entre 35 et 50 heures.

11. Procédé selon les revendications 1 caractérisé en ce que le Rp en fin de décomposition est voisin de 0,60.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 5 ou 6 l'amorce fine exogène a une texture de type radial ou de type mosaïque.

FIG. 1

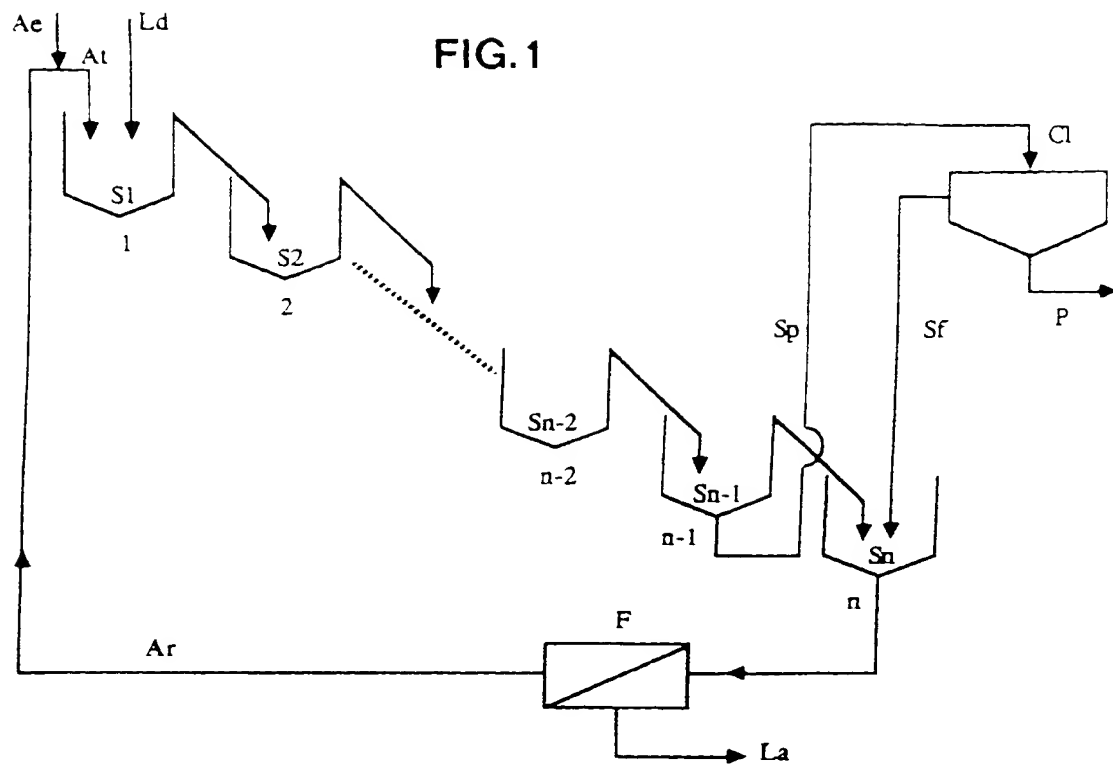
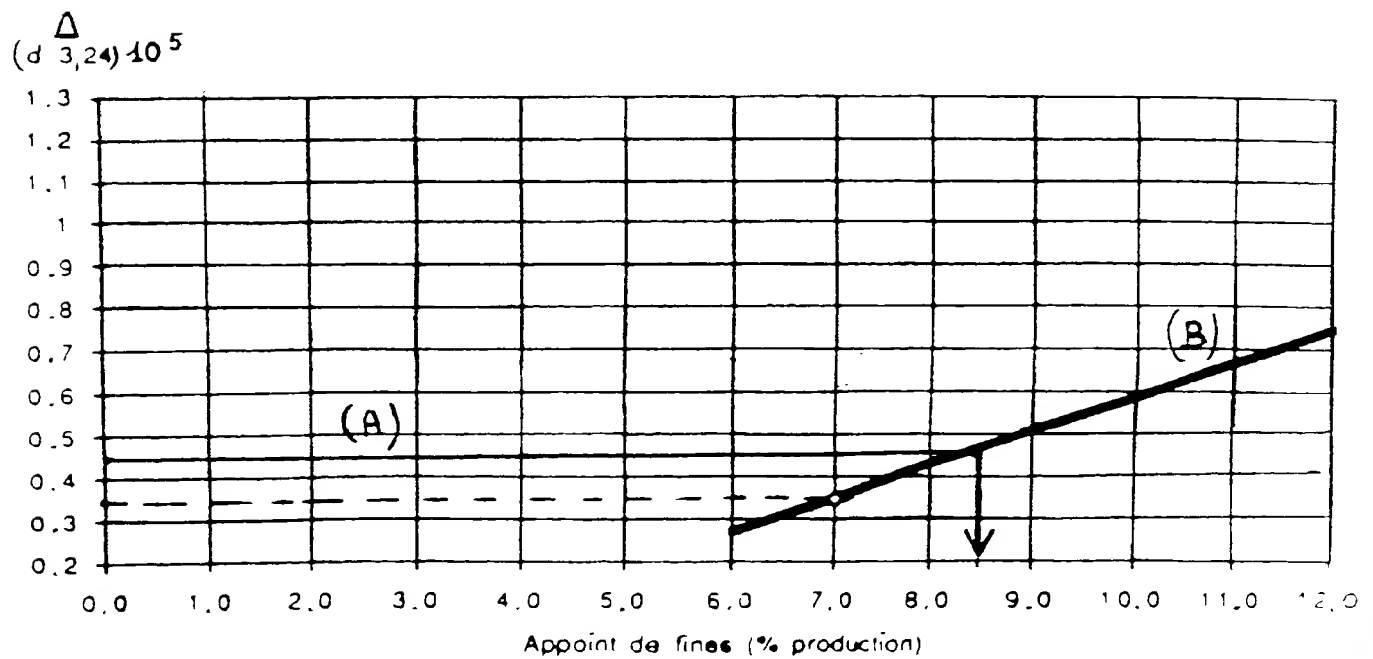


FIG. 2



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 489701
FR 9310479

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US-A-4 014 985 (HALEEN ET AL.) * le document en entier *	1,5-8,10
A	WO-A-84 00355 (ALUMINIUM PECHINEY)	
D	& FR-A-2 529 877 (ALUMINIUM PECHINEY)	
A	WO-A-85 01040 (ALUMINIUM PECHINEY)	
D	& FR-A-2 551 429 (ALUMINIUM PECHINEY)	
A	US-A-4 150 952 (LAFLEUR ET AL.)	
E	WO-A-93 16957 (COMALCO ALUMINIUM) * le document en entier *	1-12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C01F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
20 Avril 1994		Zalm, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons O : divulgation non-écrite P : document intercalaire
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 03.82 (F04C13)



.

2

7